

$a_{\alpha}^H = a_{\beta 1} = 20$ Гс, $a_{\beta 2}^H = 40$ Гс, что согласуется с литературными данными [4] и позволяет соотнести наблюдаемые спектры с радикалами (III, IV). Спектр радикала (III) представляет собой дублет триплетов, а радикала (IV) – дублет дублетов. Спектральные параметры сохраняются с повышением температуры регистрации вплоть до исчезновения радикалов при плавлении кеталей (> 180 К).

Образование углерод-центрированных радикалов, достаточно стабильных для наблюдения методом ЭПР, согласуется с антидетонантной активностью исследуемых соединений.

Литература:

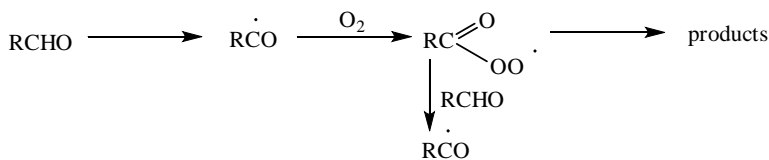
1. Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И. *Пат 2365617*. (2009). *РФ. Б.И.* 2009, № 24.
2. Pokholok T.V., Zaitseva N.I., Pariysky G.B., D.Ya. Toptygin. *Polymer Photochem.*, 1982, 2, 429.
3. Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я., Давыдов Е.Я., Леднева О.А., Михеев Ю.А., Карасев В.М., Высокомол.соед., 1972. Б, 14, 511.
4. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупилов В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, 52.

АВТОИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА В 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛСАЛИЦИЛОВУЮ КИСЛОТУ

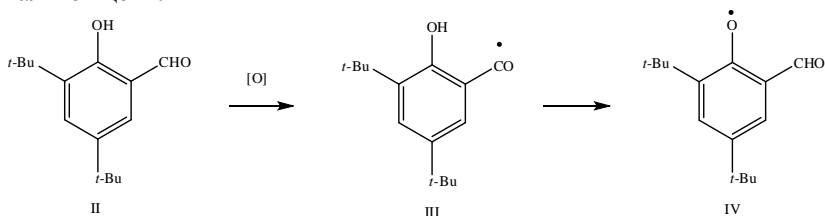
Вольева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Курковская Л.Н.,
Прокофьева Т.И., Овсянникова М.Н.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

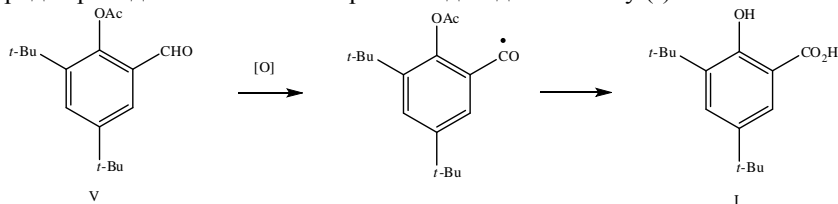
Один из способов получения салициловой кислоты основан на окислении салицилового альдегида. Однако получить 3,5-ди-трет-бутилсалициловую кислоту (I) окислением 3,5-ди-трет-бутилсалицилового альдегида (II) не удастся. Известно [1], что альдегиды в жидкой фазе подвергаются автоокислению, радикально-цепной механизм которого включает на стадии зарождения цепи образование ацильного радикала в результате отрыва атома водорода от формильной группы. Последующее присоединение O_2 к ацильному радикалу дает ацилперокси-радикал, продолжающий цепь окисления и приводящий к продуктам реакции.



Устойчивость альдегида (II) к окислению можно объяснить автоингибированием радикального процесса за счет внутримолекулярного переноса атома водорода с превращением активного ацильного радикала (III) в ароксильный радикал (IV), не способный к продолжению радикальной цепи.



Для реализации окисления формильной группы в карбоксильную необходимо блокировать группу OH альдегида (II). Для этой цели использована ацетильная защита, устойчивая к окислению и достаточно легко снимаемая гидролитически. Термолиз ацилированного альдегида (V) в расплаве в присутствии NaOAc при доступе атмосферного кислорода приводит к полной конверсии альдегида в кислоту (I).



Снятие защитной ацетильной группы происходит в процессе автоокисления альдегида (III) спонтанно. Применение микроволнового нагрева позволяет сократить время процесса до 10-15 мин.

Литература:

1. Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Прокофьева Т.И., Курковская Л.Н., Вольева В.Б. ЖОрх 2005, 4, 718